



特 許 願

昭和50年3月14日

①9 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

赤リンの改質方法

2. 発明者

住所 富山県下新川郡朝日町泊425番地
氏名 中 川 達 朗 (ほか3名)

3. 特許出願人

住所 富山県富山市稲荷1番地
名称 株式会社 富山化学工業
代表者 金 山 政 喜

方式 簡便

50 031524

①特開昭 51-105996

④公開日 昭51.(1976)9.20

②特願昭 50-21424

②出願日 昭50.(1975)3.14

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

647P 41

⑤日本分類

14 G0

⑤Int.Cl²

C01B 24/00

明 細 書

1. 発明の名称

赤リンの改質方法

2. 特許請求の範囲

赤リンの粒子表面を熱硬化性樹脂により被覆することを特徴とする赤リンの改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、赤リンの樹脂被覆による改質方法に関する。更に詳しくは、赤リンの粒子を樹脂状物質で被覆することにより、酸化安定性、耐熱性、耐衝撃性、および合成樹脂類との相溶性などが改良された汎用赤リンを提供する方法にかかわる。

一般に赤リンは、空気中に放置すると、僅分の存在下で酸化還元不均化反応を起し、赤リンの粒子表面にリンの酸化物もしくは酸を生成すると同時に、空気中に有毒なリン化水素を放出する。この反応は発熱を伴うので、大量の赤リンの貯蔵時に、内部蓄熱によって自然発火し、大事故につな

がる場合がある。また水中に赤リンを長時間放置すると、水のPHを徐々に低下させ、周辺の空気をリン化水素で汚染するのみならず、爆発の危険性さえ生じる。さらに赤リンは、熱や摩擦に対しても極めて鋭敏であり、比較的低熱または軽い衝撃で容易に発火燃焼するにいたる。

従来、このような不安定でいくつかの危険性を包含する赤リンの安定化改質方法として、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して、赤リンの酸化を自触媒的に抑制する方法、および Ger., 1,185,591 Jan. 21'65 に記載されるごとく、パラフィンまたはワックスで被覆して、赤リンと水分との接触を抑制する方法などが知られている。

しかし前者の方法では、安定化効果は消極的であり、後者の方法では、被覆の機械的・熱的強度が弱いので、わずかな衝撃や熱で容易に剝離し、十分な安定性は得られない。

一方、赤リンを約1/3量のエーカプロラクタ

ムと混合する方法、および赤リンをほぼ等量のトリオキサン中に含浸させる方法も知られているが、これらの方法は、合成樹脂の難燃剤として赤リンを用いる場合、樹脂との混練時における赤リンの発火・燃焼・飛散などの危険を防止することを意図するものであり、多数の有機物質の混在のため、用途的制約があって、汎用赤リン^{（送）}の安定化改質方法^{（送）}とは異なる。また多数の有機物質の混在のため、合成樹脂にこれを適用した場合、樹脂は有機物質で著しく汚染されて品質低下をきたすか、または通常の混練温度は約170〜300℃であるので、混練時に有機物質が揮散し、作業環境を汚染するなどの弊害をもたらす。

本発明者等は、上記のごとき諸欠点を取除き、簡単な処理で酸化、衝撃、および熱に対して極めて安定で、しかも合成樹脂類と相溶性のある汎用赤リンを得ることを目的として鋭意研究した結果、本発明に到達した。

本発明は、赤リン粒子表面を少量の熱硬化性樹

水中に乳化分散し、赤リン粒子表面に均一に沈着・被膜化するなら、どんな樹脂原料でもよいが、通常、フェノール-ホルマリン系、尿素-ホルマリン系、メラミン-ホルマリン系、フルフリルアルコール-ホルマリン系、アセトン-ホルマリン系、アニリン-ホルマリン系、および多価アルコール-多塩基酸系などからなる群から選ばれる。

上記樹脂群のうち、フルフリルアルコール-ホルマリン系、アセトン-ホルマリン系、および多価アルコール-多塩基酸系などは、大量の水の存在で重合反応が進行し難いので、樹脂原料物質の初期縮合物をあらかじめ調製しておき、これを赤リン懸濁液に添加することが好ましい。この場合、水中への分散性を向上せしめるため、界面活性剤もしくは乳化分散剤を適宜、使用することができる。

これら樹脂の添加量は、赤リンの用途に応じて任意に選ばれるが、通常、赤リンに対し0.2〜1.5重量部の添加量が用いられる。10重量部の添加量では、高度に安定化された赤リンが得られ

脂で被覆することからなりたっている。

本発明における赤リン粒子表面への樹脂被覆方法は、次のごとく実施される。すなわち赤リンの水懸濁液に、熱硬化性樹脂の合成原料物質またはその初期縮合物を添加し、強くかきまぜながら、適用樹脂原料の単独重合条件で処理する。かくして液中に樹脂重合物またはその初期重合物を生成せしめると同時に、それを赤リン粒子表面に沈着・被膜化させる。その後、従来の赤リン製造方法に準じて^{（送）}水洗および乾燥を行う。

上記の樹脂被覆方法において、赤リンの粒径および水懸濁液の濃度は特に限定されるものではないが、通常、赤リンの粒径は、工業的に入手される0.1〜100ミクロンの範囲のものが用いられ、水懸濁液濃度は、水100重量部中赤リン3.0〜5.0重量部の範囲が作業性が良好である。

適用される熱硬化性樹脂の合成原料物質またはその初期縮合物は、赤リン-水懸濁液中で容易に重合反応が進行するか、またはその初期縮合物が

るが、2〜5重量部の添加量でも、空気中における酸化抑制には、十分満足な結果が得られる。

適用樹脂原料の単独重合条件とは、対象とする樹脂を赤リンの不在下で、単独で生成せしめる条件をいい、樹脂の種類によって幾分、変動する。一般に赤リン懸濁液に樹脂の合成原料物質を添加するほうが好ましいものでは、40〜100℃、1〜3時間の処理条件がとられ、また予め別途に調製した樹脂の初期縮合物を添加するほうが好ましいものでは、60〜100℃、1〜2時間の処理条件が採用される。

なおこの樹脂被覆処理において、赤リン懸濁液に必要に応じて、適用樹脂原料の重合促進触媒を共存させることができ、また従来の赤リンの安定化剤として知られる水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムを併用することも可能である。

上記のごとく樹脂被覆処理された赤リンの^{（送）}水洗・水洗・および乾燥処理には、従来の赤リンの工業的製造方法が、そのまま準用される。

が過および水洗が、従来と同じ設備と操作により、簡単に達成できることは、熱硬化性樹脂の初期縮合物の粘度や粘着性からは、予想もされなかったものである。

乾燥処理は、従来の設備で行えるが、赤リン粒子表面における樹脂の重合・硬化を完了させるために、従来よりやや高温、すなわち90～150℃の乾燥温度を用いる方が実用的な場合が多い。本発明で得られる赤リンは、比重分離しないこと、物性の変化および機械的収縮率から、赤リン粒子表面に樹脂物質が均一に付着分布していることが認められる。

赤リン粒子表面上の樹脂被膜の厚さは、平均粒径20ミクロンの赤リン粉体に熱硬化性樹脂を5重量%被覆した場合、約0.2～0.3ミクロンと予想される。

本発明によれば、僅少の熱硬化性樹脂の被覆という簡単な処理で、赤リンの外観はほとんど変わらないが、大幅に物理・化学的性質が改良される。

く向上し、空気中における発火温度は、熱硬化樹脂の種類や添加量により多少変動するが、20～100℃ほど高くなる。

さらに流動性の向上も認められ、平均粒径20ミクロンの赤リンについて安息角を測定したところ、未処理の赤リンやパラフィン被覆の赤リンでは、60～65°であるが、本発明による赤リンでは、48～58°の値を示す。

その上、合成樹脂類との相溶性も向上する。すなわちポリウレタン、ポリスチレン、ABS、ポリオキシメチレン、ポリアミド、カーボネート、およびポリオレフィンなどの各種合成樹脂溶融物中に、本発明の赤リンは、容易に混練・溶解することができる。

なお本発明で得られる赤リンは、耐衝撃性もかなり改良される。耐衝撃度は一般に、熱硬化性樹脂の添加量に比例して向上する。しかしその添加量が、赤リンの5重量%以下であれば、酸化剤を含む可燃性物質に対して、摩擦による発火誘因

すなわち本発明で得られる赤リンは、水中および湿った空気中における酸化安定性が非常に向上する。そのため、リン化水素の発生がほとんど認められなくなり、また水懸濁液のPH降下も著しく抑制される。例えば、平均粒径20ミクロンの赤リン粉末の30%懸濁液を密栓容器内に24時間放置したところ、空間部に225ppmのリン化水素が検出されたが、同一の赤リン粉末にフルフリルアルコール樹脂を5重量%被覆した本発明品では、わずか0.2ppmのリン化水素しか検出されなかった。

赤リンの水懸濁液は、樹脂被覆された本発明品も未処理品も、ともに初期PH値は7～8を示すが、経日変化により、未処理品は著しいPH降下をおこす。このPHの経日変化は、便宜的に、水懸濁液の初期PHをアルカリ性に調整して測定するが、本発明品は、そのPH降下がきわめて小さい。

また本発明で得られる赤リンは、耐熱性が著し

性は、ほとんど変化しない。したがって本発明による赤リンは、上記のごとき数々の良好な性質とともに、マッチ燐素や花火の原料に必要な性質も具備することになる。

このような赤リンの数々の改質結果は、工業的および安全の立場からみれば、次のごとく多くの利益をもたらす。

すなわち酸化安定性の向上により、人体に対し有害なリン化水素の発生が著しく抑制されるので、赤リンの製造工場および加工工場の作業環境が改善される。さらに耐熱性・耐衝撃性の向上により、赤リンの自然発火や爆発など、^不火災の事故が防止できるばかりでなく、かなり高温ふん煙等でも、従来のごとく不活性ガスを用いる必要がないなど、これまで必要とされた予防措置が一斉不要となる。

また粉体としての流動性の向上は、赤リンの運搬・計量作業を容易にするとともに、貯蔵時における凝集および塊状化を防止する。

なお合成樹脂への相溶性の向上は、合成樹脂溶融物への赤リンの混練作業を容易にし、混練中における赤リンの飛散および着火を防止し、短時間で均質な難燃化樹脂製品の製造を可能にする。

したがって本発明により、従来の赤リンの用途分野のみならず、合成樹脂の難燃剤としての用途分野にも、数々の利点をもつ汎用赤リンが提供されることになる。

以下の実施例によって、本発明の実施態様を具体的に説明し、得られた製品の物性値を一括して表性値に示す。

実施例 1

フルフリルアルコール 2.7g と、3cc の水に 8.5g のリン酸 0.5g を溶解せしめた水溶液の混合物を、~~100℃で沸~~とう水浴上で 5 時間加熱反応せしめる。反応によって得られた褐色で粘りな切屑混合物と 3.7g のホルマリン 1.0g を同時に、800cc の水に平均粒径 20 ミクロンの赤リン 50.0g を懸濁させた液に、強力なかきまぜ下で添加

50cc に添加して懸濁させた後、さらに尿素 1.0g、3.7g のホルマリン 2.0g を添加溶解せしめ、強力なかきまぜ下で 90℃ に加熱し、8.5g のリン酸 1.0g を添加後、2 時間加熱しながらかきまぜを続ける。反応後の懸濁液を一昼夜放冷した後、ろ過、水洗し、140℃ の炉内で 3 時間、加熱乾燥と同時に樹脂の硬化を完結させる。かくして改良赤リン 51.4g を得た。

実施例 2

あらかじめ調製された 50g 濃度のリゾール型フェノール樹脂プレポリマー（フェノール/ホルマリン＝1/2 モル比、80 1.18/25℃、pH 10）1.0g を、平均粒径 20 ミクロンに粉砕された赤リン 10.0g と水 15.0g よりなる 90℃ に加熱された懸濁液に、強力なかきまぜ下で添加混和した後、塩化アンモニウム 1.0g を添加溶解せしめる。1.5 時間、同温度で加熱かきまぜを続けた後放冷し、ろ過、水洗し、140℃ で 4 時間乾燥と同時に樹脂の硬化を完結させる。

し、90℃ に加熱する。

同温度で 1 時間かきまぜを続けた後、反応液を放冷、ろ過および水洗し、ろ液を 130℃ に加熱された炉内に 3 時間放置し、乾燥と同時に、赤リン粒子表面上の樹脂の硬化を完結させる。

かくして外観上は全く通常の赤リンと変わらない改良赤リン 52.5g を得た。

実施例 3

平均粒径 20 ミクロンの赤リン 50.0g を 1.00cc の水に懸濁し、これにフェノール 1.5g、3.7g のホルマリン 2.7g を添加し、80℃ に加熱し、強力なかきまぜ下で 8.5g のリン酸 1.0g を加える。1 時間同温度に加熱しながら、かきまぜを続けた後、放冷、ろ過、および水洗する。次に得られたろ液を 140℃ の炉内で 3 時間乾燥し、樹脂の硬化を完結させる。かくして改良赤リン 52.3g を得た。

実施例 4

平均粒径 20 ミクロンの赤リン 50.0g を水 7

かくして 10.4.8g の流動性に富む改良赤リンを得た。

実施例 5

平均粒径 20 ミクロンに微粉砕された赤リン 50.0g と水 75.0cc よりなる懸濁液に、ノラミン 0.9g、3.7g のホルマリン 2.8g および炭酸ナトリウム 1.0g を添加溶解せしめ、90℃ で 2 時間強力なかきまぜる。反応液を一昼夜放冷した後、ろ過・水洗し、得られたろ液を 135℃ で 3 時間、加熱乾燥するとともに樹脂の硬化を完結させる。かくして流動性に富む改良赤リン 50.15g を得た。

実施例 6

アセトン 1.3g と 3.7g のホルマリン 2.1g の混合液を冷却冷却管を付した容器内で 60℃ に保ち、3.0g のカゼイン水溶液を、反応液が pH 8 になるように滴下しながらかきまぜる。反応液のホルマリン臭がなくなれば反応を停止し、放冷する。この反応で得られた淡黄色粘りな液体を平均粒径 20 ミクロンの赤リン 50.0g、水 50.0

mlよりなる懸濁液に強力なかきませ下で添加し、85℃に保持しながらかきませを15時間続行する。反応後、反応液を放冷し、戸過水洗後、戸篩を140℃の戸内で乾燥すると同時に樹脂の硬化を完結させる。かくして流動性に富む改質赤リン51.9gを得た。

実施例7

4.3gの98%グリセリン、2.5gの無水フタル酸15gの亜麻仁油脂防酸を混合して炭酸ガスを通じながら200~230℃に加熱、3.5gの無水フタル酸を添加し、245℃まで加熱する。酸価12-15になったとき冷却し、花王アトラス乳乳化分散剤エマノール^{登録商標}110を2%添加し、100gの水に分散せしめる。上記操作で得られた乳乳化分散液を平均粒径20ミクロンの赤リン500g、水750mlよりなる懸濁液に添加混合し、80℃に保ちながら1時間かきませる。反応液を放冷し、戸過水洗後、戸篩を140℃の戸内で4時間乾燥した結果、改質赤リン52.6gを得た。

ン52.3gを得た。

実施例8

250mlの水に平均粒径20ミクロンの赤リン500g、アニリン16g、塩酸16mlを添加し、40℃に保ち30分間かきませた後、2gの37%ホルマリンを添加し2時間同温度でかきませを続ける。反応後5%カセイソーダ溶液30mlを用いて中和し、戸過水洗する。得られた戸篩を140℃で4時間乾燥した結果、改質赤リン52.6gを得た。

物 性 表

実施例	ホスフィン ^{※1} 発生量(g/g)	発火温度 (℃)	安息角 (°)	pH経日変化 ^{※2}	
				0日	20日
1	0.2	349	58	11	9.04
2	0.2	341	51	11	8.81
3	0.5	325	52	11	8.79
4	0.2	358	49	11	8.94
5	0.6	338	56	11	8.37
6	1.5	317	56	11	7.95
7	0.5	345	57	11	8.55

8	0.3	331	52	11	8.60
比較例1	225	291	51	11	8.56
比較例2	85	284	52	11	7.82

(註)

実施例1フルフリルアルコール樹脂、同2フェノール樹脂、同3尿素樹脂、同4フェノール樹脂、同5メラミン樹脂、同6ケトン樹脂、同7アルキッド樹脂、同8アニリン樹脂。

比較例1未処理品、同2パラフィン5%被覆品。

※1 被験赤リン試料20gを500ml容量のフラスコ中で懸濁し、充分に振盪して密栓し、24時間放置後、空間部分のホスフィン濃度を測定する。

※2 被験赤リン試料20gを200mlの水に懸濁し、カセイソーダ溶液を用いて、pH11に調整し、20日間室温にて放置後、再びpH値を測定する。

4 添付書類の目録

- (1) 願本 願本 1通
(2) 明細書 1通

5 前記以外の発明者

住所 富山県富山市辰巳町2丁目7番地6号

氏名 芥 木 健

住所 富山県富山市水橋中村町113番地

氏名 左 近 一 郎

住所 富山県富山市堀川天山町8-16番地

氏名 谷 森 昭

特許出願人 磷化学工業株式会社

昭和50年7月7日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第031524号

2. 発明の名称

赤リンの改質方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 富山県富山市^{イナリ}栢荷1番地

名称 ^{リンカガク工業} 株式会社

代表者 ^{カナヤマ} 金山 政喜

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 別紙のとおり

(1) 明細書第6頁第10行の「併用することも可能である。」のあとに、下記を挿入する。

「また必要に応じて、被覆処理に供する樹脂の中に、離熱剤、安定剤、帯電防止剤、顔料、着色剤、または補強剤など、通常、合成樹脂、繊維、塗料、油剤などの改質を目的として添加される薬剤を添加含有せしめることも可能である。」

